

L4 ANSWER 16 OF 18 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 1994:631672 HCAPLUS Full-text

DN 121:231672

TI Manufacture of copolymerized polycarbonates with good color, transparency, mechanical properties, heat and chemical resistance and moldability

IN Sakashita, Takeshi; Shimoda, Tomoaki; Nagai, Koji

PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan

SO Japan Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08G064-20

ICS C08G064-30; C08G064-40; C08L069-00

CC 35-5 (Chemistry of Synthetic High Polymers)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----		-----	-----	-----
PI	JP 06136109	A2	19940517	JP 1992-284711	19921022
AB	The title polymers are prepared from (A) aromatic benzenediol with or without substituents chosen from C1-10 (halo)hydrocarbyl or halogen, (B) other aromatic dihydroxy compds., and (C) compds. providing carbonate linkages, wherein the component A is purified and reacted essentially in the absence of O. Distilled resorcinol and bisphenol A in 25:75 molar ratio were polymerized with di-Ph carbonate.				
ST	polycarbonate copolymer transparent; resorcinol polycarbonate transparent				
IT	Polycarbonates, preparation				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(copolymd. polycarbonates with good color, transparency, mech. properties, heat and chemical resistance and moldability)				
IT	65503-32-4P, Bisphenol A-diphenyl carbonate-hydroquinone copolymer				
	147041-56-3p				
	RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)				
	(copolymd. polycarbonates with good color, transparency, mech. properties, heat and chemical resistance and moldability)				

(19)日本国特許庁(J P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136109

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	64/20	N P U	9362-4 J	
	64/30			
	64/40	N P Y	9362-4 J	
C 0 8 L	69/00	L P U	9363-4 J	

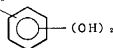
審査請求 未請求 請求項の数13(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平4-284711	(71)出願人	390000103 日本ジーイープラスチック株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号
(22)出願日	平成4年(1992)10月22日	(72)発明者	阪下 健 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72)発明者	下田 智明 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(72)発明者	長井 孝司 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 日本ジーイープラスチック株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 共重合ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、機械的特性、耐熱性に優れたとともに、耐薬品性および流動性などの成形性にも優れ、しかも色相、透明性にも優れた共重合ポリカーボネートを製造することができる共重合ポリカーボネートの製造方法*
(R)。



(ii)この(i)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii)これら芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物とを共重合させるに際して、(i)一般式[1]で表される芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌

*法を提供することを目的としている。

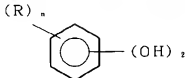
【構成】 本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、(i)下記一般式[1]で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、
【化1】

… [1]

器または反応器に供給し、重縮合反応させる。本発明では、上記重縮合反応を、(iii)炭酸結合を形成しうる化合物として炭酸ジエステルを用いて、触媒の存在下に、溶融重縮合法により行うことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) 下記一般式〔I〕で表わされる芳香族*

* ジヒドロキシ化合物と、
【化1】

…〔I〕

(式〔I〕中、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよく、nは0～4の整数である。)

(ii) 上記(i)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) 芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物とを共重合させて共重合ポリカーボネートの製造方法に際して、

(i) 上記一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌器または反応器に供給して、重縮合反応させることを特徴とする共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】(i) 上記一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(ii) 上記(i)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、

(iii) 炭酸ジエステルとを共重合させて共重合ポリカーボネートを製造するに際して、

(i) 上記一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌器または反応器に供給して、触媒の存在下、溶融重縮合させることを特徴とする共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】溶融重縮合させて得られた反応生成物に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することを特徴とする請求項2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】溶融重縮合させて得られた反応生成物に酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加した後、該反応生成物を減圧処理を施すことを特徴とする請求項3に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】触媒が、

(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物であることを特徴とする請求項2～4に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】触媒が、

(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とにも、

(b) 含窒素塩基性化合物 および/または

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルからなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】(a) アルカリ金属化合物および/またはア

ルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物合計量1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの量で用いることを特徴とする請求項5または6に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項8】(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物合計量1モルに対して、 $1 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-1}$ モルの量で用いることを特徴とする請求項5または6に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】(i) 一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を、再結晶法および/または蒸留法により精製することを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項10】精製された(i) 一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物の合計量を100モル%としたときに、2～90モル%の量で用いることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項11】精製された(i) 一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を、芳香族ジヒドロキシ化合物の合計量を100モル%としたときに、2～40モル%の量で用いることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項12】(i) 一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物が、レゾルシンであることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【請求項13】(i) 一般式〔I〕で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物が、ハイドロキノンであることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、機械的特性、耐熱性に優れるとともに、耐薬品性および流動性などの成形性にも優れ、しかも色相、透明性にも優れた共重合ポリカーボネートを製造することができる共重合ポリカーボネートの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリカーボネート成形品は、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、各種機械部品、光学用ディスク、自

動車用部品などとして広範囲に利用されている。

【0003】このような特性を有するポリカーボネートは、通常、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる界面重合法によって製造されている。また炭酸ジエステルと上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物とを溶融重縮合してポリカーボネートを製造する方法も知られている。

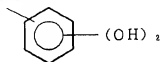
【0004】ところで従来のビスフェノールA骨格を有するポリカーボネートは、耐薬品性に劣るとともに成形時の溶融粘度が高く、流動性に劣るという問題点があった。一般的にポリマーは、高温における溶融時間が長い程、透明性あるいは色相が低下するなど、その成形品に影響を受けやすい。

【0005】このため耐薬品性および成形時の流動性からより一層向上されたポリカーボネートの出現が望まれている。このような要求に応えるものとして、ハイドロキノン、レゾルシンなどから誘導される骨格を有する共重合ポリカーボネートが提案されている。たとえば特開昭52-1109591号公報には、芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として、ハイドロキノンおよび／またはそのエステル形成性誘導体を用いた共重合ポリカーボネートの製造方法が提案され、耐溶剤性に優れた共重合ポリカーボネートが得られている。

【0006】しかしながら上記のような共重合ポリカーボネートの、この公報にも記載されている一般的な溶融重縮合法（エステル交換法）によって得ようとする、重縮合中にハイドロキノンが酸化されて褐色あるいは黄色に着色しやすく、得られる共重合ポリカーボネートが着色してしまうことがあった。

【0007】一方芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる界面重合法により、ビスフェノールA類とハイドロキノン類を共重合させると、重合中に低分子量の共重合ポリカーボネートが沈澱してしまい、高分子量のポリカーボネートが得られにくい。しかも界面*

(R)。



【0013】(式【1】中、Rはそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよく、nは0~4の整数である。) (ii) (c) (i) 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) 芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物とを共重合させるに際して、(i)一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌器または反応器に供給し、重縮合反応を行なうことを特徴としている。

* 重合法では、ホスゲンを使用するので、発生する塩化水素を中和するために芳香族ジヒドロキシ化合物はアルカリ水溶液として用いなければならず、これによってハイドロキノン類、レゾルシン類は容易に着色してしまい、色相の良好な共重合ポリカーボネートを得ることが困難であった。

【0008】このため機械的性質、耐熱性に優れるとともに耐薬品性および流動性などの成形性などが向上された共重合ポリカーボネートを、製造時に着色したり、透明性を損なったりすることなく製造することができる共重合ポリカーボネートの製造方法の出現が望まれている。

【0009】本発明者らは、上記のような従来技術に鑑みて鋭意研究した結果、(i)一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物(ハイドロキノン類、レゾルシン類)と、(ii)これ以外の芳香族ジヒドロキシ化合物とから共重合ポリカーボネートを製造するに際して、(i)一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌器または反応器に供給し、重縮合反応を行なうことにより、着色のない共重合ポリカーボネートを効率よく製造しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の目的】本発明は、機械的性質、耐熱性に優れるとともに耐薬品性および流動性などの成形性にも優れ、しかも透明性および色相に優れた共重合ポリカーボネートを製造することができる共重合ポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法は、(i)下記一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物と、

【0012】

【化2】

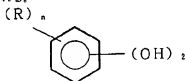
...【1】

【0014】このような共重合ポリカーボネートの製造方法は、(iii) 芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物として、炭酸ジエステルを用いる溶融重縮合法により実施されることが好ましく、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 1×10^{-2} ~ 1×10^{-1} モルの量の、好ましくは、 1×10^{-2} ~ 2.5×10^{-2} モルの量の(a)アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含む触媒の存在下に溶融重縮合を行うことが好ましい。

【0015】さらに本発明に係る共重合ポリカーボネ

トの製造方法では、上記のように溶融重合させて得られた反応生成物に、酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することが好ましく、その後減圧処理を施すことがより好ましい。

【0016】また(i)一般式【1】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、レゾルシンまたはハイドロキノンが好ましい。これらは再結晶法および／または蒸留法により精製される。*



【0019】(式【1】中、Rはそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基またはそのハロゲン化物、またはハロゲンであり、同一であっても異なってもよく、nは0～4の整数である。) (ii) (i) 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物と、(iii) 芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成する化合物とを共重合させて、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、(i) 上記一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製した後、酸素の実質的不存在下で攪拌器または反応器に供給する。

【0020】まず本発明で用いられるこれら化合物(i)、(ii)および(iii)について説明する。上記一般式【1】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的に、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-ペンチルレゾルシン、3-ヘキシルレゾルシン、3-オクチルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テトラブロムレゾルシンなどの置換レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、3-メチルハイドロキノン、3-エチルハイドロキノン、3-プロピルハイドロキノン、3-ブチルハイドロキノン、3-ペンチルハイドロキノン、3-フェニルハイドロキノン、3-キシルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラ

* 【0017】

【発明の具体の説明】本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法について具体的に説明する。本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、(i) 下記一般式【1】で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物と、【化3】

…【I】

※6-テトラ-ε-ブチルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラフルオロハイドロキノン、2,3,5,6-テトラブロムハイドロキノンなどの置換ハイドロキノンを用いることができる。

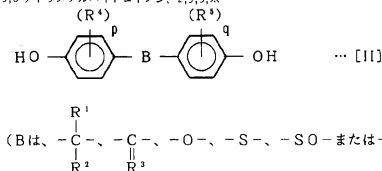
【0021】これらのうちでは、レゾルシン、ハイドロキノンが特に好ましい。本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような(i)式【1】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物は、後述するように精製して用いられる。精製された(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物が、芳香族ジヒドロキシ化合物中、好ましくは2～90モル%、さらに好ましくは2～40モル%の量で用いられる。

【0022】また(ii)上記(i) 以外の芳香族ジヒドロキシ化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物を100モル%とした時、好ましくは98～10モル%、さらに好ましくは98～60モル%の量で用いられる。

【0023】このような(i)他の芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に限定はされず、通常ポリカーボネートを形成する際に用いられる下記のような芳香族ジヒドロキシ化合物であってよい。

【0024】

【化4】



【0025】であり、R¹ および R¹ は水素原子または1価の炭化水素基であり、R² は2価の炭化水素基であ

る。またR⁴、R¹ は、ハロゲンまたは1価の炭化水素基であり、これらは、同一であっても異なってもよ

い。p、qは0~4の整数を表す。)このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタネ、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルフェニルプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジフェニルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン類などが挙げられる。

【0026】これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。また本発明で用いられる(iii)芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(i')と反応して炭酸結合を導入する化合物としては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステル、およびホスゲンなどのハロゲン化カルボニル化合物などが挙げられる。

【0027】これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、上記炭酸ジエステルは、炭酸ジエステルを100モル%とした場合に、好ましくは50モル%、さらに好ましくは30モル%以下の量でジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化合物を含有してもよい。

【0028】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハロゲン化合物としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル、ドデカン二酸ジフェニル、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、セバシン酸クロリド、デカ

ン二酸クロリド、ドデカン二酸クロリドなどが挙げられる。

【0029】このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有する炭酸ジエステルは、前記芳香族ジヒドロキシ化合物とを重縮合させた場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

【0030】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような(iii)芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して炭酸結合を形成しうる化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、1.0~1.30モル好ましくは1.01~1.20モルの量で用いられることが望ましい。

【0031】また本発明では共重合ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとともに、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能化合物とを用いることもできる。

【0032】このような多官能化合物としては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有する化合物が好ましく、特にフェノール性水酸基を3個含有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、たとえば、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4'-(4-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【0033】これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましい。

【0034】多官能化合物が用いられる時は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常は0.03モル以下好ましくは0.001~0.02モルさらに好ましくは0.001~0.01モルの量で用いられる。

【0035】本発明では、上記のように供給される芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(i')と、これら(i)および(i')と炭酸結合を形成しうる化合物(iii)とを共重合させて、共重合ポリカーボネートが製造される。

【0036】本発明では、共重合ポリカーボネートを製造するに際して、上記のような(i)-一般式[1]で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物を精製して重合系に供給する。精製方法は、一般的に芳香族ジヒドロキシ化合物の精製方法であればよく特に限定されない。たとえば、精製方法として、水またはトルエン、エタノール、エーテル、メチルイソブチルケトンなどの有機溶媒を用

いる再結晶法あるいは蒸留法などが挙げられる。これらの方法のうち、(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物は、それぞれの化合物に適した精製方法により適宜精製されればよい。具体的には、ハイドロキノン類は、通常メチルソブチレクトンまたは水などによる再結晶を多段階繰返して精製することができ、レゾルシンは、多段階で再結晶した後、蒸留して精製することができる。

【0037】本発明では、このように精製された高純度の(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物が重合系に供される。また本発明では、精製された(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物は、実質的不存在下にすなわち酸素と接触することなく攪拌器または反応器などの重合系に供給される。

【0038】(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物を、実質的に酸素と接触させることなく重合系に供給するには、たとえば、蒸留器からまたは再結晶装置から直接配管などにより攪拌器または反応器などの重合系に供給すればよい。この際、(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物は、実質的に酸素不存在下にある重合系に、窒素などの不活性ガスとともに供給されるもよい。

【0039】なお(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物は非常に酸化され易く、上記のように精製された(i) 芳香族ジヒドロキシ化合物であっても、一旦酸素と接触した後、重合系に供されると、色相、透明性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることは難しい。

【0040】本発明では、上記芳香族ジヒドロキシ化合物(i)および(ii)と、これら(i)および(ii)と反応して炭酸結合を形成しうる化合物(iii)とを実質的に酸素不存在下に共重合(重縮合)させる。この際、炭酸結合を形成しうる化合物(iii)としてハロゲンなどのハロゲン化カルボニルを用いる界面法や溶液法、あるいは炭酸結合を形成しうる化合物(iii)として炭酸ジエステルを用いる溶融重縮合法、固相重縮合法などを採用することができ、重縮合法は特に限定されない。

【0041】本発明では、これらのうち(i) 上記式[1]で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物と(iii)炭酸ジエステルとを、触媒の存在下に溶融重縮合させて共重合ポリカーボネートを製造することが好ましい。以下に、溶融重縮合法について説明する。

【0042】触媒としては、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物が用いられる。このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物(a)としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコールなどが好ましく挙げられる。

【0043】より具体的には、このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

ム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素リチウム、ビスフェノールAのナトリウム塩、ナトリウム塩、ニコチン塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが用いられる。

【0044】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。

【0045】これら化合物は単独あるいは組み合わせで用いることができる。このようなアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物(a)は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0046】アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(a)の使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであるとき、重合活性を高く維持できるとともに、得られる共重合ポリカーボネートの性質に悪影響を及ぼさない重性化合物(後述する)を添加して、これら化合物が示す塩基性を充分に中和するあるいは弱めることができ、色相、耐熱性、耐水性および耐候性に優れ、かつ長時間の溶融安定性に優れた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0047】本発明では、触媒として、上記のような(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とともに、(b) 塩基性化合物および/または(c) ほう酸化合物を用いることができる。

【0048】このような塩基性化合物(b)としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性の含窒素塩基性化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0049】テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(Bu_4NOH)、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド($\phi-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)などのアルキル、アリール、

アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 R_3NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、 R_2NH (式中Rは上記と同じである) で示される一級アミン類、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、ピロリジノピリジンなどのピリジン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NPh_4) などの塩基性塩。

【0050】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、特に金属不純物の少ない電子用テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が好ましく用いられる。

【0051】また(c) ホウ酸化合物としては、ホウ酸および下記一般式で示されるホウ酸エステルなどが挙げられる。

$B(OR)_3$ 、 $(OH)_2$ 、 $...$
式中、Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリール基などであり、nは1、2または3である。

【0052】このようなホウ酸エステルとしては、具体的に、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが挙げられる。

【0053】本発明で触媒として用いられる好ましい組合せとしては、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物とからなる組合せが挙げられる。

【0054】この際、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物は上記のような量で用いられ、(b) 含窒素塩基性化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-3} ～ 1×10^{-2} モルの量で用いられる。(b) 含窒素塩基性化合物の使用量が芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モルであるとき、エステル交換反応、重合反応が十分な速度で進行し、さらに色相、耐熱性および耐水性などに優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0055】このように(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物とを組合せた触媒は、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調が改良され、透明性に優れた高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させる

ことができる。

【0056】また本発明では、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒、さらに、(a) アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとの組合せからなる触媒が好ましく用いられる。

【0057】このような組合せからなる触媒において、(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物および(b) 含窒素塩基性化合物は、上記したような量で用いられることが好ましい。

【0058】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルは、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して、 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-3} ～ 1×10^{-2} モル、さらに好ましくは 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モルの量で用いられる。

【0059】(c) ホウ酸またはホウ酸エステルの使用量が、芳香族ジヒドロキシ化合物総量1モルに対して 1×10^{-4} ～ 1×10^{-1} モルであるとき、熱老化後に分子量の低下を起こしにくく、さらに色相、耐熱性および耐水性に優れた共重合ポリカーボネートが得られる点で好ましい。

【0060】特に(a) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(b) 含窒素塩基性化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとからなる触媒は、透明性、耐熱性および耐水性に優れるとともに色調も改良され、高分子量の共重合ポリカーボネートを、高い重合活性で生成させることができる。

【0061】このような触媒を用いる(i) 式【1】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と(ii) 炭酸ジエステルとを重縮合反応は、従来知られている芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応条件と同様な条件下で行なうことができる。

【0062】具体的には、80～250℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0～5時間、好ましくは0～4時間、さらに好ましくは0～3時間、常圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させる。次いで反応系を減圧しながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行ない、最終的には5mmHg以下好ましくは1mmHg以下の減圧下で240～320℃の温度で芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応を行なう。

【0063】上記のような重縮合反応は、連続式で行なってもよく、またバッチ式で行なってもよい。また上記の反応を行なう際に用いられる反応装置は、槽型であっても管型であってもよい。

【0064】このようにして得られる共重合ポリカーボ

ネットでは、通常、極限粘度 $[\eta]$ が0.2~1.2 dl/g、好ましくは0.3~1.0 dl/gである。本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法では、このようにして得られた反応生成物、すなわち共重合ポリカーボネートに、酸性化合物および必要に応じてエポキシ化合物を添加することが好ましい。

【0065】本発明で用いられる酸性化合物は、触媒として用いられたアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などのアルカリ性化合物を中和することができれば、ルイス酸化合物であってもブレンステッド酸化合物あるいはイオウ原子を含む強酸のエステルであってもよい。

【0066】本発明で用いられるブレンステッド酸化合物は、特に25℃の水溶液中でのpKaが5以下、好ましくは3以下である。pKaがこのような値を示す酸性化合物を用いると、触媒として用いられたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中和することができ、得られる共重合ポリカーボネートを安定化させることができる。

【0067】ルイス酸化合物としては、具体的には、ホウ酸亜鉛、リン酸ホウ素などのホウ素化合物、B(OC₂H₅)₃、B(OEt)₃、B(OPh)₃などのホウ酸エステル、ステアリン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物、炭酸ジルコニウム、アルコキシジルコニウム、ヒドロキシカルボン酸ジルコニウムなどのジルコニウム化合物、リン化ガリウム、アンチモン化ガリウムなどのガリウム化合物、酸化ゲルマニウム、有機ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、テトラおよびヘキサオルガノスズ、PhOSn(Bu)₃、OSn(Bu)₃、OPhなどのスズ化合物、酸化アンチモン、アルキルアンチモンなどのアンチモン化合物、酸化ビスマス、アルキルビスマスなどのビスマス化合物、(CH₃COO)₂Zn、ステアリン酸亜鉛などの亜鉛化合物、アルコキシチタン、酸化チタンなどのチタン化合物などが挙げられる。

【0068】なお上記式中、Phはフェニル基、Etはエチル基、Buはブチル基を表す。

【0069】またブレンステッド酸化合物としては、具体的には、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホウ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、亜硫酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン酸、1-アスコルビン酸、アスパラギン酸、安息香酸、辛酸、酢酸、クエン酸、グルタミン酸、サリチル酸、ニコチン酸、フマル酸、マレイン酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、アクリル酸メチル、スルホン化スチレン共重合体などのスルホン酸類の化合物などが挙げられる。

【0070】イオウ原子を含む酸のエステルとしては、

ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチルあるいはフェニルエステル、ベンゼンスルホン酸のメチル、エチル、ブチル、オクチルなどの酸残基部分のpKaが3以下の化合物が用いられる。

【0071】このような酸性化合物のうち、イオウ原子、リン原子などを含有する酸性化合物が好ましく、特にイオウ原子を含有する酸性化合物が好ましい。反応生成物に加えられる酸性化合物は、反応生成物である共重合ポリカーボネートに加えることにより、残存するアルカリ性化合物による影響を中和あるいは弱めることができる量で用いられる。たとえば反応生成物である共重合ポリカーボネート中に残存するアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物1モルに対して、0.01~500モル、好ましくは0.1~100モル、さらに好ましくは0.1~50モル、特に好ましくは0.5~30モルの量で用いられる。

【0072】特に酸性化合物がルイス酸または3より大きいpKaを有するブレンステッド酸である場合には、0.01~500モル、好ましくは0.1~50モル、さらに好ましくは0.1~30モルの量で用いられ、また酸性化合物が3以下のpKaを有するブレンステッド酸あるいはイオウ原子を含む酸のエステルである場合には、0.01~500モル、好ましくは0.1~15モル、さらに好ましくは0.1~7モルの量で用いられる。

【0073】本発明で用いられるエポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を1個以上有している。このようなエポキシ化合物として具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、トピチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、テトラブプロビスフェノール-Aジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレンジグリコール、ビス-エポキシシクロヘキシルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンジエポキシド、オクチルエポキシレート、エポキシ化ポリブタジ

エン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-エポキシ-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル-4,5-エポキシシス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-エポキシ-4,5-エポキシシス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが好まれる。

【0074】これらのうち、脂環族エポキシ化合物が好ましく用いられ、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートが好ましく用いられる。

【0075】これらは、単独であるいは組み合わせで用いられる。本発明では、このようなエポキシ化合物を、上記共重合ポリカーボネートに対して、1～2000 ppmの量で、好ましくは10～1000 ppmの量で添加することが好ましい。

【0076】また本発明では、重重合反応によって得られた共重合ポリカーボネートに、酸性化合物と必要に応じてエポキシ化合物とを添加した後に、減圧処理を施すことが好ましい。

【0077】このような減圧処理をするに際しては、処理装置は特に限定されないが、たとえば、減圧装置付反応器が用いられなくてもよく、減圧装置付押出機が用いられでもよい。

【0078】反応器が用いられる際は、縦型槽型反応器、横型槽型反応器いずれでもよく、好ましくは横型槽型反応器が好ましく用いられる。減圧処理を上記のような反応器において行なう際は、圧力0.05～750 mmHg好ましくは0.05～5 mmHgの条件下で行なわれる。

【0079】このような減圧処理は、押出機を用いて行なう場合には、10秒～15分間程度、また反応器を用いる場合には、5分～3時間程度の時間で行なうことが好ましい。また減圧処理は、240～350℃程度の温度で行なうことが好ましい。

【0080】また減圧処理が押出機においてなされる際は、ベント付の一軸押出機、二軸押出機いずれが用いられてもよく、押出機で減圧処理をしながらペレタイズすることもできる。

【0081】減圧処理が押出機においてなされる際は、減圧処理は、圧力1～750 mmHg好ましくは5～700 mmHgの条件下で行なわれる。このようにして反応生成物である共重合ポリカーボネートに、好ましくは酸性化合物、エポキシ化合物、リン化合物を添加した後、減圧処理を施すと、残留モノマーやオリゴマーを低減させた共重合ポリカーボネートを得ることができる。

【0082】上記のようにして得られる共重合ポリカーボネートは、(i)式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位と、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位とのランダム共重合体として得られる。

【0083】このような本発明で得られる共重合ポリカーボネートは、(i)式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、好ましくは2～90モル%の量で、さらに好ましくは2～40モル%の量で、(ii)他の芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を好ましくは98～10モル%の量で、さらに好ましくは98～60モル%の量で含有している。

【0084】またこの共重合ポリカーボネートは、多官能化合物から誘導される構成単位を、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を100モル%とするとき、3モル%以下の量で、好ましくは0.1～2モル%の量で、さらに好ましくは0.1～1モル%の量で含有していてもよい。

【0085】さらに本発明で得られる共重合ポリカーボネート中には、上述したポリエステルポリカーボネート構成単位が、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の量で存在していてもよい。

【0086】上記のような溶融重重合により共重合ポリカーボネートを製造すると、毒性物質であるホスゲンや塩化メチレンなどを用いないので環境衛生上好ましい。また上記式【I】で表されるレゾリンン類またはハイドロキノン類を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンを直接反応させて、共重合ポリカーボネートを製造すると、得られる共重合ポリカーボネートの透明性あるいは色相が低下することがある。これに対して上記のような溶融重重合法により、上記式【I】で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を含有する共重合ポリカーボネートを製造すると、透明性および色相に優れた共重合ポリカーボネートを製造することができて好ましい。

【0087】また本発明では、上記のようにして得られる共重合ポリカーボネートに、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の耐熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、消剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、充填材、補強材などを添加してもよい。これらは、具体的

特願平3-159145号明細書などに記載されている。

【0088】

【発明の効果】上記のような本発明に係る共重合ポリカーボネートの製造方法によると、機械的特性、耐熱性に優れるとともに耐薬品性および流動性などの成形性にも優れた、しかも色相、透明性にも優れた共重合ポリカーボネートを製造することができる。

【0089】本発明で得られる共重合ポリカーボネートは、食品用途、医療用途、自動車用途、電気部品、通信機器部品、精密機器、光学用途などの幅広い用途に利用される。

【0090】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例】物性測定および試験法を以下に示す。

【極限粘度(1V)】塩化メチレン中、20℃でウベローザ粘度計を用いて測定した。

【0092】【メルトフローレート(MFR; g/10分)】JISK-7210に準拠し、温度300℃、荷重1.2kgで測定した。

【黄色度(YI)】3mm厚の射出成形板を、シリンドラ温度290℃、射出圧力1000kg/cm²、1サイクル4.5秒、金型温度100℃で成形し、X、Y、Z値を、日本電色工業(株)製Colorand Color Difference Meter ND-1001 DPを用いて透過法で測定し、黄色度(YI)を測定した。

【0093】YI=1.00(1.277X-1.060Z)/Y【光線透過率】ASTM D1003の方法に従い、色相測定用の射出成形板を用いて測定した。

【0094】【ヘイズ】日本電色工業(株)のNDH-200を用い、色相測定用の射出成形板のヘイズを測定した。

【0095】【滞留安定性】32.0℃の温度で15分間射出成形機のシリンドラ内に樹脂を滞留させた後、その温度で射出成形を行った。この成形板のYI、MFRを測定した。

【0096】【耐水性】色相測定用の射出成形板をオートクレープ中の水に浸漬し、125℃のオープン中に5日間保持する。この試験片を用いてヘイズを測定した。

【0097】

【実施例1】ビスフェノールA(日本ジーブラスチック(株)製)0.33キロモルと、蒸留精製した後、直接配管にて供給されてきたレゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.11キロモルと、ジフェニルカーボネート(エニチ社製)0.46キロモルとを第1の250リットル槽型攪拌槽に仕込み、140℃で溶解し、このレベルを保つようにビスフェノールAを毎時0.12キロモル、レゾルシンを毎時0.04キロモル、ジフェニルカーボネートを毎時0.16キロモルずつ

ィードしながら、この混合溶液を毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ第2の50リットル槽型攪拌槽に送液する。この槽型攪拌槽の温度は180℃に保つ。

【0098】触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナトリウムを毎時0.00016モル(1×10⁻⁶モル/モル芳香族ジドロキシ化合物)添加し、滞留時間が30分となるようレベルを調整し攪拌する。

10 【0099】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第3の温度210℃、圧力200mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

【0100】次に、この反応溶液を毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ次の第4の温度240℃、圧力15mmHgの50リットル槽型攪拌槽に送液する。滞留時間が30分となるようレベルを調整しフェノールを留出除去させながら攪拌する。

20 【0101】次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモルずつ遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ270℃、2mmHgにコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて290℃、0.2mmHgにコントロールされた二槽型攪拌槽重合(ℒ/D=3、攪拌翼回転直径220mm、内容積80リットル)に毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送り込み滞留時間30分にて重合せた。

30 【0102】次に、溶融状態のままで、このポリマーをギヤポンプにて2軸押出機(ℒ/D=1.7、5、バレル温度280℃)に毎時芳香族ジドロキシ化合物換算で0.16キロモル(約40kg/時間)ずつ送入し、p-トルエンスルホン酸ブチルを毎時0.00032モル(触媒として使用した水酸化ナトリウムの2倍モル量)連続して混練し、ダイを通してストランド状とし、 Cutterで切断してペレットとした。

【0103】結果を表1に示す。

【0104】

40 【実施例2】実施例1において、ビスフェノールA(日本ジーブラスチック(株)製)0.22キロモルと、蒸留精製した後、直接配管にて供給されてきたレゾルシン(三井石油化学工業株式会社製)0.22キロモルを用いた以外は実施例1と同様の方法でペレットを得た。

【0105】結果を表1に示す。

【0106】

50 【実施例3〜4】実施例1において、レゾルシンに代えて再結晶後直接配管にて供給されてきたハイドロキノン(三井石油化学工業株式会社製)とビスフェノールAを

表1に示した量用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0107】結果を表1に示す。

【0108】

【比較例1～4】実施例1において、精製は行わないで、市販品の形態のままレゾルシンまたはハイドロキノンを表1に示した量用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0109】結果を表1に示す。

【0110】

【比較例5】実施例1において、蒸留精製した後、系外に出してポリ袋中に1週間保存したレゾルシンをそのま*

*ま精製せずに表1に示した量で用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0111】結果を表1に示す。

【0112】

【比較例6】実施例3において、再結晶精製した後、系外に出してポリ袋中に1週間保存したハイドロキンをそのまま精製せずに表1に示した量で用いた以外は実施例1と同様の方法でベレットを得た。

【0113】結果を表1に示す。

【0114】

【表1】

10

表1.	芳族ジヒドロキノン化合物 [I] 種類 精製法	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1	
		レゾルシン 量(g)	25/75	レゾルシン 量(g)	50/50	レゾルシン 量(g)	25/75	レゾルシン 量(g)	50/50	レゾルシン 量(g)	25/75
芳族ジヒドロキノン化合物 [I] ハイスフェノールMA (仕込モル比)											
初	精製法	0.49		0.49		—		—		0.49	
精	量(g/10min)	15.4		20.1		12.0		11.2		15.4	
製	抽出率 (%)	1.4		1.5		2.0		2.2		2.4	
性	抽出率 (%)	90.9		90.9		90.9		90.9		90.8	
	抽出率 (%)	0.3		0.3		0.3		0.3		0.4	
精	MFR (g/10min)	16		22		13		12		17	
留	MFR上昇率 (%)	1.6		1.6		2.1		2.3		10.4	
蒸	抽出率 (%)	90.8		90.8		90.8		90.8		90.7	
留	抽出率 (%)										
性	抽出率 (%)										
耐水性	ヘイズ	2		5		1		1		2	

【0115】

【表2】

表 1. (続き)

	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
芳香族ジヒドロキノン化合物 [I] 種類	レゾルシン	ハイドロキノン	ハイドロキノン なし	レゾルシン 蒸留後試液中で 1週間保持	ハイドロキノン 精製品を試液中で 1週間保持
精製法	なし	なし	なし	蒸留後試液中で 1週間保持	蒸留後試液中で 1週間保持
芳香族ジヒドロキノン化合物 [I] ノビスフェノールA (任意割合)	50/50	25/75	50/50	25/75	25/75
初 級 粘度 [IV] (dL/g)	0.49	—	—	0.49	—
初 級 MFR (g/10min)	20	12	11	15	12
初 級 色相 (YI)	2.5	2.8	3.0	3.5	3.7
性 光透過率 (%)	90.8	90.8	90.8	90.7	90.7
性 へイズ	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
準 MFR (g/10min)	23	14	13	17	14
準 MFR上昇率 (%)	15	15	15	10	15
準 色相 (YI)	2.8	3.0	3.2	3.8	3.9
定 光透過率 (%)	90.7	90.7	90.7	90.6	90.6
性 へイズ	1.3	6	8	4	7

(12)

特開平6-136109

22